

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-318653

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl.

B32B 15/08  
B32B 15/08  
B32B 7/02  
B32B 31/20  
C08J 5/24  
C08K 3/20  
C08L 63/00  
H05K 1/03

(21)Application number : 04-155759

(71)Applicant : TOSHIBA CHEM CORP

(22)Date of filing : 23.05.1992

(72)Inventor : KUROKAWA TOKUO  
UEKI MASAACKI

## (54) MANUFACTURE OF FLAME-RETARDANT COPPER-CLAD LAMINATE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To ensure that a flame-retardant copper-clad laminate of high quality is obtained which meets safety and environmental requirements by impregnating the sheet with a blend of bifunctional epoxy resin, dihydric phenols, a curing agent and aluminum hydroxide as essential ingredients, then laminating a prepreg obtained by chemical reaction with the bifunctional epoxy resin, divalent phenols and curing agent on a copper foil and molding these materials in one piece under heat and pressure.

CONSTITUTION: A flame-retardant copper-clad laminate consists of bifunctional epoxy resin, divalent phenols, a curing agent and aluminum hydroxide as essential ingredients. A prepreg is prepared by applying the essential ingredients to a base material and allowing the ingredients to undergo a chemical reaction in the B stage during the subsequent impregnation and drying processes, instead of applying, impregnating and drying a resin composition obtained by running the essential ingredients through a previous chemical reaction. The prepreg thus obtained is stacked on the copper foil and these materials are molded in one piece under heat and pressure. This flame-retardant copper-clad laminate, containing aluminum hydroxide in the resin, is perfect from a safety and environmental viewpoint, because water is adsorbed from aluminum hydroxide during the burning process and the adsorbed water is used for fire resistance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.12.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-318653 ✓

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	J			
	1 0 5 A	7148-4F		
7/02	1 0 5	7188-4F		
31/20		7141-4F		
C 0 8 J 5/24	C F C	7188-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-155759

(22)出願日 平成4年(1992)5月23日

(71)出願人 390022415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(72)発明者 黒川 徳雄

神奈川県川崎市川崎区千鳥町9番2号 東  
芝ケミカル株式会社千鳥町工場内

(72)発明者 上木 正暁

神奈川県川崎市川崎区千鳥町9番2号 東  
芝ケミカル株式会社千鳥町工場内

(74)代理人 弁理士 諸田 英二

(54)【発明の名称】 難燃性銅張積層板の製造方法

(57)【要約】

【構成】 本発明は、2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類、硬化剤および水酸化アルミニウムを必須成分とし、プリプレグ製造工程において上記必須成分の混合物を含浸するとともに2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類および硬化剤とを反応させてなるプリプレグを、銅箔とともに積層し加熱加圧一体に成形することを特徴とする難燃性銅張積層板の製造方法である。

【効果】 本発明の製造方法による難燃性銅張積層板は、臭素化合物を含まないため有毒ガスを発生することなく、安全性、環境上優れたものであり、また耐ミーズリング性など信頼性が高く難燃性である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類、硬化剤および水酸化アルミニウムを必須成分とし、プリプレグ製造工程において上記必須成分の混合物を含浸するとともに2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類および硬化剤とを反応させてなるプリプレグを、銅箔とともに積層し加熱加圧一体に成形することを特徴とする難燃性銅張積層板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、臭素化合物を含まず、安全性、耐ミーズリング性等にも優れた難燃性銅張積層板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達によりプリント回路板が、各種の分野に用いられるようになってきており、その基板材料は安全上大部分が難燃タイプ(UL94のV-0)となってきた。

【0003】しかしながら、従来の難燃性基板は、難燃化のために臭素化エポキシ樹脂等の臭素化合物を使用している。臭素化合物は難燃化の効果は大きい、燃焼、熱分解により有毒で刺激の強いガスを発生し、環境上、安全上好ましくない。このように臭素化合物は難燃性基板に用いられているにもかかわらず、有毒ガス発生等といった大きな欠点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を解消するためになされたもので、臭素化合物を含まない、安全性、環境上に優れ、かつ耐ミーズリング性、接着性の良好な難燃性銅張積層板の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成しようと鋭意研究をすすめた結果、樹脂中に多量のアルミニウムを含有させ、またプリプレグ製造時に樹脂成分を反応させることによって、上記目的の安定した製造方法が達成できることを見だし、本発明を完成したものである。

【0006】即ち、本発明は、2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類、硬化剤および水酸化アルミニウムを必須成分とし、プリプレグ製造工程において上記必須成分の混合物を含浸するとともに2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類および硬化剤とを反応させてなるプリプレグを、銅箔とともに積層し加熱加圧一体に成形することを特徴とする難燃性銅張積層板の製造方法である。

## 【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明に用いるプリプレグは、2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類、硬化剤および水酸化アルミニウムの混合物を基材に塗布・含浸し、プリプレグ製造時に2官能エポキシ樹脂、2価フェノール類および硬

化剤の反応させてなるものである。

【0009】プリプレグに用いる2官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。また必要に応じてクレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラックエポキシ樹脂、その他の3官能、4官能等の多官能エポキシ樹脂を配合することも可能である。

10 【0010】また、プリプレグに用いる2価フェノール類としては、ビスフェノールA、メチレンビスフェノール等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。

【0011】プリプレグに用いる硬化剤としては、ジシアジアミド類、フェノール類を挙げることができ、フェノール類の具体的な化合物としては、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック等が一般的であるが、特に限定されるものではない。これらは単独又は混合して使用することができる。  
20 また、硬化促進剤としては、イミダゾール類、3級アンモニウム塩、3級アミン等が挙げられ、これらは単独又は混合して使用することができる。

【0012】本発明に用いる水酸化アルミニウムとしては、通常積層板に用いるものが使用でき粒径等特に限定されるものではないが、作業上高充填できる数 $\mu\text{m}$ 程度の粒径のものが好ましい。

【0013】本発明において用いるプリプレグは、以上の各成分を予め反応させて樹脂組成物としたものを基材に塗布・含浸・乾燥させて得たものではなく、各成分を  
30 基材に塗布・含浸・乾燥中においてBステージ反応をさせて製造したものである。こうして得たプリプレグと銅箔を重ねて加熱加圧、一体に積層成形して難燃性銅張積層板を製造することができる。

## 【0014】

【作用】本発明の製造方法による難燃性銅張積層板は、樹脂中に水酸化アルミニウムを含有させることによって、燃焼時に水酸化アルミニウム中の水を離脱させ、離脱成分の水を難燃化に利用させているため、安全上、環境上全く問題がない。また、従来積層用の樹脂組成物  
40 は、エポキシ樹脂と2価フェノールAを反応釜中で反応させて高分子化した後、基材に塗布・含浸・乾燥させてプリプレグを製造していた。これに対して、本発明では反応前の低分子の各成分の混合物を塗布してガラスクロス等への含浸性を改善し、またプリプレグ製造時に各成分のBステージ反応を進めることにより、2官能エポキシ樹脂と2価フェノールと硬化剤間での競争反応をコントロールする方法を採用し、耐熱エポキシ樹脂の欠点であった耐衝撃性、加工性を大幅に改善し、接着性、耐ミーズリング性を向上させたものである。

50 【0015】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明する。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において、「部」とは「重量部」を意味する。

#### 【0016】実施例1

2官能エポキシ樹脂のエピコート828（油化シェルエポキシ社製、商品名）90部、多官能エポキシ樹脂YDCN704（東都化成社製、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、商品名）10部、ビスフェノールA40部、ジシアンジアミド6部およびメチルセロソルブ60部を加熱溶解して均一な溶液を得た。この溶液を冷却後に2-エチル-4-メチルイミダゾール0.12部を添加し、さらに水酸化アルミニウムのハイジライトH31（日本軽金属社製、商品名）100部を加えてディスパースで十分攪拌してワニスを作成した。

【0017】このワニスに、シラン処理したガラスクロスを含浸して塗布・含浸し、縦型乾燥機で乾燥して2官能エポキシ樹脂と2価フェノール類を反応させてプリプレグを製造した。

【0018】このプリプレグを複数枚重ね、さらに銅箔を表裏に重ねて圧力40kg/cm<sup>2</sup>、温度180℃で2時間加熱加圧して難燃性銅張積層板を製造した。

#### 【0019】実施例2～4

表1に示した組成で、実施例1と同様にしてプリプレグをつくり、さらに実施例1と同様にして難燃性銅張積層板を製造した。

#### 【0020】比較例1～2

表1に示した組成で、実施例1と同様にしてプリプレグをつくり、さらに実施例1と同様にして難燃性銅張積層板を製造した。

【0021】実施例1～4および比較例1～2で製造した難燃性銅張積層板を用いて、ガラス転移温度、銅箔剥離強度、耐ミーズリング性、難燃性、刺激臭ガス発生の有無を試験したので、その結果を表1に示した。ガラス転移温度はTMA法で測定した。銅箔剥離強度は、18μmの銅箔を用いて試験した。耐ミーズリング性は、煮沸4時間後、260℃の半田浴に30秒間浸漬した後のものを目視で評価した。難燃性はUL94によって試験した。刺激臭ガス発生は、燃焼時の刺激臭ガス発生の有無を試験した。本発明による難燃性銅張積層板は、いずれの特性についても優れており、本発明の効果を確認することができた。

#### 【0022】

#### 【表1】

（単位）

項目	実施例				比較例	
	1	2	3	4*	1	2
配合（重量部）						
エポキシ樹脂						
エピコート828 [2官能]	90	70	100	100	—	100
YDCN704 [多官能]	10	30	—	—	—	—
2価フェノール類						
ビスフェノールA	40	40	40	40	—	40
その他のエポキシ樹脂						
アラルダイト8011* <sup>1</sup>	—	—	—	—	100	—
硬化剤						
ジシアンジアミド	6	—	5	—	4	—
フェノールノボラック樹脂* <sup>2</sup>	—	40	—	40	—	40
硬化促進剤						
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.12	0.15	0.15	0.17	0.10	0.15
水酸化アルミニウム	100	100	100	100	—	—
特性						
ガラス転移温度 [Tg. TMA法] (℃)	125	152	117	120	120	123
銅箔剥離強度 (kg/cm)	1.2	1.0	1.2	1.5	1.5	1.4
耐ミーズリング性* <sup>3</sup>	○	○	○	○	○	○
難燃性 [UL-94]	v-0	v-0	v-0	v-0	v-0	HB
刺激臭ガス発生の有無* <sup>5</sup>	○	○	○	○	○	○

\*1：臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂（臭素化率 50 21%）チバガイギー社製、商品名。

\*2 : フェノール当量約 120。

\*3 : 表面ブリブREGはハイジライトH31なしのものを使用した。

\*4 : 煮沸 4時間後、260℃の半田浴に30秒間浸漬した後のものを目視で評価した。○印…フクレなし。

\*5 : ○印…発生なし。

【0023】

【発明の効果】以上の説明および1表から明らかなように、本発明の製造方法による難燃性銅張積層板は、臭素化合物を含まないため有毒ガスを発生することなく、安全性、環境上優れたものであり、また耐ミーズリング性など信頼性が高く難燃性である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 K 3/20

7242-4 J

C 0 8 L 63/00

N J F

8830-4 J

H 0 5 K 1/03

K 7011-4 E